

14.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 3月31日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-106595
[ST. 10/C]: [JP2004-106595]

出 願 人
Applicant(s): ユニチカ株式会社

REC'D 02 DEC 2004

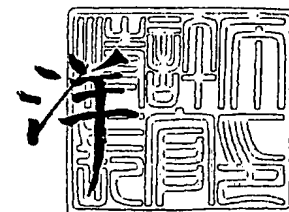
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3105323

【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00072
【提出日】 平成16年 3月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 63/00
C08G 61/00

【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
【氏名】 上田 一恵

【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
【氏名】 矢野 拓磨

【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
【氏名】 中井 誠

【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
【氏名】 古川 剛士

【特許出願人】
【識別番号】 000004503
【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社
【代表者】 平井 雅英

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-350869
【出願日】 平成15年10月 9日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 037604
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

生分解性脂肪族ポリエステル (X) 10～99質量%とポリオレフィン樹脂 (Y) 90～1質量%とからなる樹脂組成物。

【請求項 2】

J I S K 7 1 0 5 に準拠し厚さ 3 mm の試験片について測定した全光線透過率が 60 % 以下である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

樹脂組成物中のポリオレフィン樹脂 (Y) が連続相を形成していることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

生分解性脂肪族ポリエステル (X) の末端が封鎖されていることを特徴とする請求項 1～3 いずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の樹脂組成物 100 質量部に対してさらに無機充填剤 1～30 質量部を配合してなる樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の樹脂組成物を成形して得られる成形体。

【請求項 7】

生分解性脂肪族ポリエステル (X) とポリオレフィン樹脂 (Y) とを熔融混練することにより請求項 1～5 のいずれかに記載の樹脂組成物を製造するに際し、(X) 成分の 190℃、21.2 N 荷重におけるメルトフローインデックス (M I E) と、(Y) 成分の同条件におけるメルトフローインデックス (M I P₀) との比 (M I E/M I P₀) が 0.1～1.0 の範囲のものをを用いることを特徴とする製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂組成物、その製造方法及び成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性脂肪族ポリエステルとポリオレフィン樹脂とからなり、耐熱性、耐衝撃性、耐久性、成形性に優れた樹脂組成物、その製造方法、及びその成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題の高まりから、生分解性を有する各種の脂肪族ポリエステルが注目されている。なかでもポリ乳酸は、トウモロコシやサツマイモなどの植物由来の原料からの量産技術が確立しており、さらに他の脂肪族ポリエステルと比較して融点が高いという特徴を有している。しかしながら、硬くてもろいために、衝撃強度が低く、また加水分解を受けやすいため耐久性に劣るという問題がある。さらに、ガラス転移温度 (Tg) が低いので、耐熱性を上げるには結晶化を十分高める必要があり、たとえば射出成形においては、金型温度の設定などの操業条件が限定される、金型からの取出し時に樹脂が十分固まりにくいために成形サイクル時間が長いなどの課題も抱えている。

【0003】

また、ポリ乳酸以外の他の生分解性脂肪族ポリエステルである、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリグリコール酸等も、耐熱性、耐衝撃性、耐久性が十分とはいえない。

【0004】

上記のように、生分解性脂肪族ポリエステル100%の組成物は、成形用材料として使用するには物性や生産面の制約を受けるため、単独遣いで普及させることは難しいと考えられるようになってきた。そこで、他の非生分解性の樹脂との混合物であっても、広く使用されれば生分解性樹脂の総使用量は増加するので、現在量産可能なポリ乳酸が植物原料由来であることを考慮すると、結果的には石油資源の節約に貢献し、環境に好ましいであろうとする考え方が浸透してきている。

【0005】

特に耐久性を要求される用途では、この傾向が強まっており、ポリオレフィン樹脂のような汎用の樹脂とポリ乳酸系樹脂とを組み合わせる検討がなされている。例えば、特許文献1には、ポリ乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステルとポリプロピレンの中でも結晶性の低いシンジオタクティックポリプロピレンの混合により、透明性を保持しつつ衝撃強度を改良することが提案されている。

【0006】

【特許文献1】特開平10-251498号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら特許文献1記載の発明は、樹脂組成物の透明性を重視して結晶性が低下した結果、耐熱性、耐久性、成形性などの物性に改良の余地があった。本発明は、前記問題を解決するものであり、耐熱性、耐衝撃性、耐久性、成形性に優れた樹脂組成物、その製造方法、及び樹脂組成物から得られる成形体を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の比率の生分解性脂肪族ポリエステルと、ポリオレフィン樹脂とからなる樹脂組成物が、上記の課題を解決することを見だし、本発明に到達した。

【0009】

すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

(1) 生分解性脂肪族ポリエステル (X) 10～99質量%とポリオレフィン樹脂 (Y

) 90~1 質量%とからなる樹脂組成物。

(2) JIS K7105に準拠し厚さ3 mmの試験片について測定した全光線透過率が60%以下である(1)記載の樹脂組成物。

(3) 樹脂組成物中のポリオレフィン樹脂(Y)が連続相を形成していることを特徴とする(1)または(2)記載の樹脂組成物。

(4) 生分解性脂肪族ポリエステル(X)の末端が封鎖されていることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(5) (1)~(4)のいずれかに記載の樹脂組成物100質量部に対してさらに無機充填剤1~30質量部を配合してなる樹脂組成物。

(6) (1)~(5)のいずれかに記載の樹脂組成物を成形して得られる成形体。

(7) 生分解性脂肪族ポリエステル(X)とポリオレフィン樹脂(Y)とを熔融混練することにより(1)~(5)のいずれかに記載の樹脂組成物を製造するに際し、(X)成分の190℃、21.2 N荷重におけるメルトフローインデックス(MI_E)と、(Y)成分の同条件におけるメルトフローインデックス(MI_{P0})との比(MI_E/MI_{P0})が0.1~10の範囲のものをを用いることを特徴とする製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、生分解性脂肪族ポリエステルを利用した、耐熱性、耐衝撃性、耐久性、成形性に優れた樹脂組成物、その製造方法が提供され、樹脂組成物から得られる成形体は、種々の用途に好適に利用される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に用いる生分解性脂肪族ポリエステル(X)としては、 α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸単位を主成分とする脂肪族ポリエステルや、脂肪族ジカルボン酸成分と脂肪族ジオール成分からなるポリエステルが挙げられる。 α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸単位の例としては、D-乳酸、L-乳酸、又はこれらの混合物、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。なかでもポリ乳酸が特に好ましい。脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、またはその誘導体としての低級アルキルエステル化合物、酸無水物などを挙げることができる。なかでも好ましいのは、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸である。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどが挙げられる。特に好ましいのは1,4-ブタンジオールである。なお、ポリエステル樹脂として生分解性を損なわない範囲であれば、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸が共重合されていてもよく、こうした共重合ポリエステルも本発明でいう生分解性脂肪族ポリエステルに含まれるものとする。

【0012】

本発明に用いる生分解性脂肪族ポリエステル(X)の具体例としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)、ポリ(3-ヒドロキシカプロン酸)、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート及びこれらの共重合体、及びこれらの混合物等が挙げられる。また、芳香族ジカルボン酸が共重合された生分解性ポリエステルとして、ポリ(ブチレンアジペート/ブチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンアジペート/エチレンテレフタレート)などが挙げられる。これらの樹脂は、一部が架橋されていたり、エポキシ化合物などで修飾されていてもかまわない。

【0013】

生分解性脂肪族ポリエステル(X)は通常公知の熔融重合法で、あるいは必要に応じてさらに固相重合法を併用して製造される。また、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)及びポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)等については微生物による生産が可能である。

【0014】

生分解性脂肪族ポリエステル(X)には、架橋ないし分岐構造が導入されていてもよい。架橋ないし分岐構造の導入方法としては、有機過酸化物を添加する方法、有機過酸化物とラジカル重合性化合物を併用する方法、放射線を照射する方法、多官能性開始剤存在下で製造する方法等が挙げられる。過酸化物としてはジブチルパーオキサイド、ビス(ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。ラジカル重合性化合物としてはグリシジルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。多官能性開始剤としてはエチレンービニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール部分醜化物、セルロースジアセテート等が挙げられる。

【0015】

生分解性脂肪族ポリエステル(X)の耐久性を向上させるために、末端封鎖剤を添加し、樹脂の末端を封鎖することができる。末端封鎖剤としては、カルボジイミド、オキサゾリン、エポキシ化合物などを挙げられる。添加量は特に限定されないが、樹脂(X)100質量部に対し、0.1~5質量部が好ましい。

【0016】

得られる樹脂組成物の耐熱性をさらに向上させるため、また成形体の外観を向上させるため、無機充填材を添加してもよい。無機充填材としては、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、マイカ、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。なかでも好ましいのは、タルク、シリカ、マイカであり、タルクが最も好ましい。無機充填材の添加量は樹脂組成物100質量部に対し、1~30質量部が好ましく、5~20質量部がより好ましい。1質量部よりも少ないと、添加効果が低く、無機充填材を添加したことによる耐熱性の向上が見られず、また外観も改善しない。30質量部よりも多いと、衝撃強度が低下するため好ましくない。

【0017】

生分解性脂肪族ポリエステル(X)の分子量は特に限定されないが、その指標となる190℃、2.16kgにおけるメルトフローインデックス(MFI)が0.1~50の範囲であれば好ましく使用することができ、さらに好ましくは、0.2~40の範囲である。

【0018】

本発明で用いられるポリオレフィン樹脂(Y)としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリブテン、ポリイソブチレン、シクロオレフィン樹脂などを挙げることができるが、なかでもポリプロピレン、ポリエチレンが好ましく、ポリプロピレンがもっとも好ましい。なお、耐熱性・耐久性の面からはアイソタクチックポリプロピレンがよい。ポリオレフィン樹脂は有機化過酸化物などで三次元架橋されたものでもよいし、一部が塩素化されていてもよいし、酢酸ビニル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸などとの共重合体でもかまわない。

【0019】

ポリオレフィン樹脂(Y)の分子量は特に限定されないが、その指標となる190℃におけるメルトフローインデックス(MFI)が0.1~50の範囲であれば好ましく使用することができ、さらに好ましくは、0.5~50の範囲である。

【0020】

本発明の樹脂組成物において、生分解性脂肪族ポリエステル(X)およびポリオレフィン樹脂(Y)の配合比率としては、(X)10~99質量%に対し、(Y)90~1質量%であることが必要であり((X)100質量部に対して(Y)1~900質量部)、好ましくは(X)/(Y)=29~91質量%/71~9質量%((X)100質量部に対して、(Y)10~250質量部)、さらに好ましくは、(X)/(Y)=29~83質量%/71~17質量%((X)100

質量部に対して、(Y) 20~250質量部)である。ポリオレフィン樹脂(Y)の割合が1質量%よりも少ないと、ポリオレフィン樹脂の添加効果が見られず、衝撃強度の向上が不十分となる。さらに、後述するように樹脂組成物中においてポリオレフィン樹脂が連続相を形成されにくくなる傾向にあり、物性が向上しない。また、(Y)が90質量%よりも多いと、生分解性脂肪族ポリエステルの比率が少なすぎて、環境に配慮した樹脂組成物とは言い難くなる。

【0021】

本発明の樹脂組成物は、全光線透過率が60%以下(JIS K7105に準拠して試料の厚み3mmでの測定値)であることが好ましい。全光線透過率が60%を超えると、樹脂の結晶性が低くなるため耐熱性が低下しやすい。また、後述のように(X)、(Y)両成分のMFI比を特定範囲として熔融混練することによって(Y)成分が連続層を形成した場合においては、樹脂組成物がミクロな相分離構造をとるため、その全光線透過率はさらに低下するが、耐熱性、耐衝撃性、耐久性がいっそう向上したものとなる。

【0022】

本発明の樹脂組成物の製造法としては、一般的な押出機を用いて、生分解性脂肪族ポリエステル(X)とポリオレフィン樹脂(Y)とを熔融混練する方法があるが、分散をよくする意味で二軸の押出機を使用することが好ましい。末端封鎖剤、膨潤性層状珪酸塩(後述)などを添加する場合は、原料樹脂とドライブレンドしてホッパーから投入しても良いし、押出し機の途中からフィーダーなどを使って添加しても良いし、可塑剤など液体に溶解・または分散させて液添加するなどさまざまな方法をとることができる。

【0023】

生分解性脂肪族ポリエステル(X)とポリオレフィン樹脂(Y)とを熔融混合するに際しては、(X)成分および(Y)成分の190℃におけるメルトフローインデックス(MIE)とポリオレフィン樹脂の同温度におけるメルトフローインデックス(MIP0)の比(MIE/MIP0)が0.1~10の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは0.2~8の範囲である。なお、メルトフローインデックス(MFI)の測定温度として190℃における値を採用するのは、この測定温度がMFIには一般に用いられていること、および本発明の樹脂組成物の製造における(X)、(Y)成分の熔融混練温度に近いとの理由による。

【0024】

上記したMFI比MIE/MIP0を0.1~10の範囲とすることで、たとえポリオレフィン樹脂(Y)の量が生分解性脂肪族ポリエステル(X)の量より少ない場合でも、その粘度関係により(Y)成分が樹脂組成物中で連続相を形成する傾向があり、このようなミクロ構造をとることが好ましい。このとき生分解性脂肪族ポリエステル(X)は条件によって非連続相・連続相いずれの場合も採り得るが、いずれの状態であってもかまわない。生分解性脂肪族ポリエステル(X)の配合量が高い場合には、(X)成分も連続相となって、ポリオレフィン樹脂(Y)と網目状の複雑な構造をとりやすく、より物性が向上する傾向にある。このようなミクロ構造により、耐衝撃性、耐熱性、耐久性が飛躍的に向上する。

【0025】

一方、MFI比MIE/MIP0が0.1未満の場合には、ポリオレフィン樹脂(Y)が非連続相となる傾向があり、このため衝撃強度や耐久性が不十分となることがある。MFI比MIE/MIP0は、0.2~5とすることがより好ましく、さらに好ましくは0.2~4である。

【0026】

なお、樹脂組成物中の各樹脂成分が連続相、非連続相のいずれのミクロ構造をなしているかは、成形体断面を走査型または透過型電子顕微鏡で観察することによって判定することができる。このとき、クロロホルムや塩化メチレンなどの溶媒で生分解性脂肪族ポリエステルを溶かすと、より鮮明に構造を観察できる。

【0027】

本発明の樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて、さらに顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、充填材等を添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化合物あるいはこれらの混合物を使用することができる。さらに、有機充填材として、澱粉、セルロース微粒子、木粉、おから、モミ殻、フスマ等の天然に存在するポリマーやこれらの変性品などを添加することもできる。

【0028】

また、本発明の樹脂組成物の耐熱性、結晶化速度、成形性等をさらに向上させる目的で、膨潤性層状珪酸塩を添加してもよい。添加量は特に限定されないが、(X)成分と(Y)成分の総和100質量部あたり0.05~30質量部が適当であり、(X)成分と(Y)成分の混合前にいずれかまたは両方の成分に含有させておいてもよく、また、(X)、(Y)成分の混合時に膨潤性層状珪酸塩を同時に添加することもできる。樹脂中に分散した膨潤性層状珪酸塩は、その層間距離が20 Å (2 nm) 以上、粒径は1~1000 nm程度となる。膨潤性層状珪酸塩としては、スメクタイト、バーミキュライト、及び膨潤性フッ素雲母等が挙げられる。スメクタイトの例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイトが挙げられる。膨潤性フッ素雲母の例としては、Na型フッ素四ケイ素雲母、Na型テニオライト、Li型テニオライト等が挙げられる。これらの膨潤性層状珪酸塩は、樹脂成分への分散性を向上させるために、必要に応じて予め有機カチオン処理しておくことができる。有機カチオンとしては、1級ないし3級アミンのプロトン化物、第4級アンモニウム、有機ホスホニウムなどが挙げられる。1級アミンとしては、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミンなどが挙げられる。2級アミンとしては、ジオクチルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジオクタデシルアミン等が挙げられる。3級アミンとしては、トリオクチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジドデシルモノメチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジラウリルモノメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、N,N-ジメチルアニリンなどが挙げられる。4級アンモニウムとしてはテトラエチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジヒドロキシエチルメチルオクタデシルアンモニウム、メチルドデシルビス(ポリエチレングリコール)アンモニウム、メチルジエチル(ポリプロピレングリコール)アンモニウムなどが挙げられる。さらに、有機ホスホニウムとしては、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウム等が挙げられる。これらのカチオンは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0029】

本発明の樹脂組成物は、一般的な成形方法を用いて成形体にすることができる。特に、射出成形法においては、耐熱性を有する成形体を得るために必要とされる金型温度範囲が従来より広がり、それに伴って射出成形サイクルも短くなり、生産性が顕著に向上する。たとえば、従来、ポリ乳酸単体で耐熱性を有する成形体を作製する場合には、金型温度を100℃以上とする必要があったが、本発明の樹脂組成物では、金型温度100℃以上はもちろん、100℃未満であっても同程度の耐熱性を得ることができ、特に50℃~90℃の範囲が好ましく、60~90℃の範囲がなお好ましい。

【0030】

本発明の樹脂組成物を用いた成形体としては、まず押出成形法によりシート、発泡シートまたはパイプとして加工し、クレジットカード等のカード類、下敷き、クリアファイル、ストロー、農業・園芸用・工業用硬質/軟質パイプまたはパイプカバー等に応用できる。さらにこれらのシート類を真空成形、圧空成形、及び真空圧空成形等の深絞り成形、うち抜き成形などを行うことで、食品用容器、農業・園芸・工業用容器、各種雑貨、プリスターバック容器、及びプレススルーバック容器、折りたたみ式緩衝材、各種建材、各種パ

ツキン、仕切り板や標識、掲示板、自動車内装材、マネキン、靴底、帽子のつば、各種心材などを製造することができる。

【0031】

射出成形法により製造する射出成形品の形態は特に限定されず、具体例としては、皿、椀、鉢、箸、スプーン、フォーク、ナイフ、お盆等の食器関連、流動体用容器（乳製品や清涼飲料水及び酒類等の飲料用コップ及び飲料用ボトル、醤油、ソース、マヨネーズ、ケチャップ、食用油等の調味料の一時保存容器、シャンプー・リンス等の容器、化粧品用容器、農薬用容器等）、容器用キャップ、定規、筆記具、クリアケース、CDケース、いす等の事務用品、コンテナなど各種収納容器、台所用三角コーナー、ゴミ箱、洗面器、歯ブラシ、櫛、ハンガー等の日用品、ファスナー・ボタンなどの服飾関連品、植木鉢、育苗ポット等の農業・園芸用資材、プラモデル等の各種玩具類、エアコンパネル、冷蔵庫トレイ、パソコン、携帯電話などの各種筐体等の電化製品用樹脂部品、バンパー、インパネ、ドアトリム等の自動車用樹脂部品等、さお・ルアーなどの釣り用品、各種ラケット・プロテクターなどのスポーツ用品、各種建材が挙げられる。

【実施例】

【0032】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

【0033】

実施例及び比較例の評価に用いた測定法は次のとおりである。

(1) メルトフローインデックス (MFI) : JIS K7210 に従い、付属書 A 表の条件のなかから、190℃または150℃、21.2N (2.16kg) の荷重で測定した。単位は g/10分である。

(2) 衝撃強度:

ASTM-256 に準じて 65mm×12mm×3mm の試験片を作製し、ノッチをつけてアイゾット衝撃強度を測定した。

(3) 熱変形温度:

ASTM-648 に準じて 125mm×12mm×3mm の試験片を作製し、荷重 0.48MPa で熱変形温度を測定した。

(4) 耐久性:

恒温恒湿器にて、60℃95%RH の条件で 125mm×12mm×3mm の試験片を 10 日間保存した後、曲げ試験を行い、曲げ強度を測定した。

(5) 曲げ強度:

ASTM-790 に準じて 125mm×12mm×3mm の試験片を、変形速度 2mm/分で荷重をかけ、曲げ強度を測定した。

(6) 分子量:

示差屈折率検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) 装置 (島津製作所製) を用い、テトラヒドロフランを溶出液として 40℃ で測定し、標準ポリスチレン換算で求めた。なお、テトラヒドロフランに溶けにくいサンプルは少量のクロロホルムに溶解後テトラヒドロフランで希釈して測定した。ただし、樹脂 E は溶出液をクロロホルムで測定した。

(7) ミクロ構造観察:

樹脂ペレットもしくは射出成形した試験片を液体窒素に浸して割り、その断面をクロロホルムに浸漬して、生分解性脂肪酸族ポリエステル成分を溶出した。次いで断面を走査型電子顕微鏡で観察し、残った樹脂 (ポリオレフィン樹脂) が連続相かどうか観察した。あるいは、上記ペレット等の試験片を薄片に切断した後、クロロホルムに浸漬して同様の処理を行ったものについて観察をおこなった。

(8) 全光線透過率:

50mm×50mm×厚さ 3mm の試験片を作製し、JIS K7105 (光線透過率測定法 A) に準拠して、色差計 (日本電色工業社製) を用いて厚さ方向の全光線透過率を

測定した。

【0034】

実施例及び比較例に用いた原料は次の通りである。(MFI値のカッコ内は測定温度)

(1) 生分解性脂肪族ポリエステル樹脂

PLA-1: ポリ乳酸 (カーギル・ダウ社製、ネイチャーワークス 重量平均分子量20万、L体99%、D体1%、MFI(190℃)=2.3)

PLA-2: ポリ乳酸 (カーギル・ダウ社製、ネイチャーワークス 重量平均分子量18万、L体90%、D体10%、MFI(190℃)=4.5、MFI(150℃)=2.5)

PLA-3: ポリ乳酸 (カーギル・ダウ社製、ネイチャーワークス 重量平均分子量16万、L体99%、D体1%、MFI(190℃)=8.9)

PLA-X: ポリ乳酸変性品 (100質量部のPLA-3をポリエチレングリコールジメタクリレート0.1質量部、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド0.2質量部と混合して、溶融押出したもの。MFI(190℃)=1.0)

PBS: ポリブチレンサクシネート (三菱化学社製、GsPLa 重量平均分子量19万、MFI(190℃)=4.2)

(2) ポリオレフィン樹脂

PP-1: ポリプロピレン (チッソ社製 MFI(190℃)=0.6)

PP-2: ポリプロピレン (チッソ社製 MFI(190℃)=2.3)

PP-3: ポリプロピレン (チッソ社製 MFI(190℃)=4.2)

PP-4: ポリプロピレン (チッソ社製 MFI(190℃)=24.8)

PE-1: ポリエチレン (日本ポリケム社製 MFI(190℃)=1.1)

PE-2: ポリエチレン (日本ポリケム社製 MFI(190℃)=3.8)

【0035】

実施例1:

池貝製二軸押出機PCM-30 (ダイス直径4mm×3孔) を用い、押出温度190℃、ダイス出口温度190℃にて、PLA-1を70質量部に対して、PP-2を30質量部を混合した。混合された樹脂をストランド状に押出し、水浴で冷却後、ペレタイザーでペレット状に切断した。得られた樹脂組成物ペレットを乾燥後、東芝機械製射出成形機IS-80G型を用いて、シリンダ設定温度190℃、射出圧力100MPa、射出時間20秒の条件で射出成形し、各種物性評価を行った。このとき、金型温度は15℃、85℃、120℃の3段階とし、冷却時間は15℃では20秒、85℃および120℃では80秒とした。

【0036】

実施例2～5:

実施例1において、樹脂の配合比を表1のように変えた以外は実施例1と同様の操作を行って樹脂組成物を得て、各種評価を行った。

【0037】

実施例6～11:

ポリオレフィン樹脂の種類と量を、表1のように変えた以外は、実施例1と同様の操作を行って樹脂組成物を得て、各種評価を行った。なお、ポリオレフィン樹脂としてポリエチレンを用いた実施例8～11では、耐熱性が不足したため金型温度120℃における射出成形は行わなかった。

【0038】

実施例1～11の結果をまとめて表1に示す。

【0039】

【表1】

25

実施例															比較例		
原料の組成		MFI	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	
生分解性 ポリエステル 樹脂	PLA-1	2.3	70	60	30	10	95	70	70	70	70	60	60	99.5	-	100	
	PLA-2	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PLA-3	8.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PLA-X	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PBS	4.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PP-1	0.6	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	
ポリオレフィン 樹脂	PP-2	2.3	30	40	70	90	5	-	-	-	-	-	-	0.5	100	-	
	PP-3	4.2	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	
	PE-1	1.1	-	-	-	-	-	-	-	30	-	40	-	-	-	-	
	PE-2	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	40	-	-	-	
MFI 比 (MFI ₁ /MFI ₁₀₀)			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.8	0.55	2.1	0.61	2.1	0.61	1.0	-	-	
ポリオレフィン樹脂の相状態			連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	非連続	-	-	
各種物性	衝撃強度 (J/m)	金型 温度 (°C)	15	62	47	35	33	29	81	33	75	76	60	59	27	18	27
			85	70	58	33	35	33	85	34	78	77	65	63	-	20	-
			120	88	99	33	39	42	98	43	-	-	-	-	-	21	-
	熱変形温度 (°C)	金型 温度 (°C)	15	60	67	124	125	59	59	59	60	59	61	60	57	105	57
			85	90	88	130	132	72	85	91	81	80	105	108	-	110	-
			120	133	136	138	139	120	130	124	-	-	-	-	-	120	-
	全光線透過率 (%)	金型 温度 (°C)	15	42	39	37	45	43	40	42	41	42	32	29	90	56	94
			85	39	38	35	43	40	40	41	40	41	30	28	-	53	-
			120	37	38	35	41	39	39	39	-	-	-	-	-	50	-
	耐久性(曲げ強度保持率) %			65	70	85	88	58	60	59	61	62	62	58	15	100	14

耐久性評価の金型温度は120°C。(但し、実施例8~11は85°C、比較例1、3は15°C)

耐久性能評価の金型温度は120°C。(但し、実施例8~11は85°C、比較例1、3は15°C)

【0040】

実施例 12～15：

実施例 1 において、生分解性ポリエステル樹脂の種類を変えた以外は、実施例 1 と同様の操作を行って樹脂組成物を得て、各種評価を行った。

【0041】

実施例 16～18：

生分解性ポリエステルとして PLA-X、ポリオレフィン樹脂として PP-3 を用い、配合比を変えた他は、実施例 1 と同様の操作を行って樹脂組成物を得て、各種評価を行った。

【0042】

実施例 19：

実施例 1 において、他の樹脂原料とともに、末端封鎖剤としてカルボジイミド化合物（バイエル社製スタバックゾール I）を、0.7 質量部加えて押出機に投入し、以後は実施例 1 と同様の操作を行って樹脂組成物を得て、各種評価を行った。

【0043】

実施例 20～22：

実施例 1 において、他の樹脂原料とともに無機充填材として、タルク 10 質量部、マイカ 10 質量部またはシリカ 10 質量部を添加して実施例 1 と同様の操作を行って樹脂組成物を得た。これらの例では、いずれも実施例 1 と比べて、成形片におけるヒケ、膨れ、剥離等の不良点が改良され、外観上優れたものとなっていた。

【0044】

実施例 12～22 の結果をまとめて表 2 に示す。

【0045】

【表 2】

実施例																
原料の組成 (質量部)			MFI	(1)	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
生分解性 ポリエステル 樹脂	PLA-1	2.3	70	-	-	-	-	-	-	-	-	70	70	70	70	
	PLA-2	4.5	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PLA-3	8.9	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PLA-X	1.0	-	-	-	-	70	-	70	60	30	-	-	-	-	
	PBS	4.2	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	
ポリオレフィン 樹脂	PP-1	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PP-2	2.3	30	30	30	30	30	30	-	-	-	30	30	30	30	
	PP-3	4.2	-	-	-	-	-	-	30	40	70	-	-	-	-	
	PE-1	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PE-2	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
無機充填材				-	-	-	-	-	-	-	-	-	Tc 10	Ma 10	Sa 10	
カルボジミド化合物				-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	
MFI 比 (MI _g /MI _{P0})				1.0	2.0	3.9	0.43	1.8	0.24	0.24	0.24	1.0	1.0	1.0	1.0	
ポリオレフィン樹脂の相状態				連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	連続	
各種物性	衝撃強度 (J/m)	金型 温度 (°C)	15	62	42	36	47	89	47	39	33	60	55	50	52	
		85	70	52	45	50	92	52	43	34	72	60	53	57		
		120	88	67	60	57	109	56	53	35	86	66	56	61		
	熱変形温度 (°C)	金型 温度 (°C)	15	60	60	58	59	82	59	63	110	61	63	62	62	
		85	90	90	85	88	105	81	88	120	89	89	93	91		
		120	133	122	122	121	132	122	128	131	125	125	128	128		
	全光線透過率 (%)	金型 温度 (°C)	15	42	39	38	35	33	38	37	37	37	38	35	34	35
		85	39	38	38	35	33	39	36	37	36	37	36	36	36	36
		120	37	37	36	34	32	38	36	37	35	35	35	34	34	34
	耐久性(曲げ強度保持率) %			65	59	55	57	60	51	59	81	96	55	58	60	60

【0046】

比較例 1:

実施例 1 において、PLA-1 を 99.5 質量部に対して、PP-2 を 0.5 質量部とした以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得て、各種評価を行った。なお、この例では、金型温度 85℃、120℃では樹脂組成物が固化しなかったため、金型温度 15℃でのみ評価を行った。

【0047】

比較例 2～3:

PP-2、PLA-1 の樹脂単体についてそれぞれ各種評価を行った。なお、比較例 3 は、金型温度 85℃、120℃では樹脂組成物が固化しなかったため、金型温度 15℃でのみ評価を行った。

【0048】

比較例 1～3 の結果を表 1 に示す。

【0049】

以上の結果から、実施例 1～22 では、衝撃強度が高い樹脂組成物が得られ、特に金型温度を 85℃以上にすれば耐熱性も飛躍的に向上することがわかった。実施例 1 の金型温度 15℃で作製したサンプルの断面、さらに、破断面を薄くスライスして、クロロホルムに浸漬後、走査型電子顕微鏡で観察した結果を図 1、2 に示した。ポリ乳酸はクロロホルムに溶解してなくなっており、クロロホルムに溶解しないポリプロピレンのみが観察されている。これらの図よりポリプロピレンは連続相を形成していることがわかる。この組成物の衝撃強度が、脂肪族ポリエステル樹脂単独(比較例 3)およびポリオレフィン樹脂単独(比較例 2)それぞれの衝撃強度より高くなっていることは驚くべきことであり、これはそれぞれの樹脂の MFI が適正な範囲にあったため、ポリプロピレンの量が脂肪族ポリエステルよりも少ないにもかかわらず、連続相を形成し、結果、全光線透過率が低かったためである。

【0050】

実施例 3、4 では、ポリプロピレンの量の増加に従い、金型温度が低くとも耐熱性が高まり、耐衝撃性も向上している。

【0051】

実施例 1～5 では、いずれも、ポリオレフィンの量が少ない比較例 1、ポリオレフィンが全く入っていない比較例 3 に比べて、耐久性も向上している。

【0052】

実施例 6～17 では、脂肪族ポリエステル樹脂やポリオレフィン樹脂の種類が変わっても、衝撃強度、耐熱性、耐久性いずれも向上していた。さらに、両樹脂の MFI 比が 0.1～1.0 の間にあり、ポリオレフィンが連続相を形成していた。

【0053】

実施例 3、4、18 からは、ポリプロピレンの量が多いときは、金型温度が低くとも耐熱性が非常に高く、耐衝撃性もそれぞれ単独の場合より向上しており、耐久性も非常に優れていることがわかる。

【0054】

実施例 19 では、脂肪族ポリエステル樹脂を末端封鎖したため、耐熱性・衝撃強度が高いうえに、さらに耐久性が飛躍的に向上していることがわかる。

【0055】

実施例 20～22 では、無機充填材の添加により、成形品の外観が改良されていた。

【0056】

比較例 1 はポリオレフィン樹脂の量が少なすぎるために、耐熱性、衝撃性、耐久性いずれも不十分な結果となった。また、ポリオレフィンが塊を形成しており、連続相を形成していなかった(図 3 参照)。

【0057】

比較例 2 は、ポリオレフィン樹脂単体であったので、耐熱性、耐久性は優れているが、衝撃強度は低かった。また、生分解性樹脂を使用していない点が問題である。

【0058】

比較例 3 は、ポリ乳酸単体であったので、耐熱性、衝撃性、耐久性に劣っていた。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図 1】 実施例 1 において、金型温度 15℃で作製したサンプルの破断面をクロロホルムに浸漬した後の、走査型電子顕微鏡写真である。

【図 2】 実施例 1 において、金型温度 15℃で作製したサンプルの破断面を薄くスライスして、クロロホルムに浸漬した後の、走査型電子顕微鏡写真である。

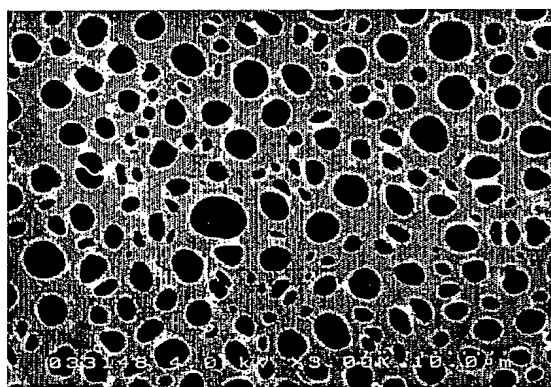
【図 3】 比較例 1 において、金型温度 15℃で作製したサンプルの破断面をクロロホルムに浸漬した後の、走査型電子顕微鏡写真である。

【書類名】図面

【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】生分解性の脂肪族ポリエステル樹脂を利用した、耐熱性、耐衝撃性、耐久性に優れた樹脂組成物、その製造方法、及びその成形体を提供する。

【解決手段】生分解性脂肪族ポリエステル（X）10～99質量%とポリオレフィン樹脂（Y）90～1質量%とからなる樹脂組成物。好ましくはJIS K7105に基づいて厚さ3mmの試験片について測定した全光線透過率が60%以下、あるいは、上記樹脂組成物中のポリオレフィン樹脂（Y）が連続相を形成している樹脂組成物。

【選択図】なし

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 04P00072
【提出日】 平成16年 9月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004-106595
【補正をする者】
 【識別番号】 000004503
 【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社
 【代表者】 大西 音文
【手続補正1】
 【補正対象書類名】 特許願
 【補正対象項目名】 発明者
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】
 【発明者】
 【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
 【氏名】 上田 一恵
 【発明者】
 【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
 【氏名】 松本 達也
 【発明者】
 【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
 【氏名】 矢野 拓磨
 【発明者】
 【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
 【氏名】 中井 誠
 【発明者】
 【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
 【氏名】 古川 剛士
【その他】 発明者追加の理由は、出願時に願書への記載漏れを起こしたこと
 によるものです。

特願 2004-106595

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004503]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

氏 名

ユニチカ株式会社